

Fenton 试剂处理缫丝废水中 COD 的研究

林建国 (柳州职业技术学院, 广西柳州 545006)

摘要 用 Fenton 试剂法对缫丝厂的工业废水进行研究, 分析了各因素影响程度及作用机理, 得出了最佳的操作条件为: H_2O_2/COD 1.8, Fe^{2+} 浓度 40 mmol/L, 反应温度 50 °C, pH 值 3, 反应时间 90 min, 最终的去除率为 67% 左右。

关键词 缫丝废水; Fenton 试剂; 废水处理

中图分类号 X703 文献标识码 A 文章编号 0517-6611(2008)33-14718-02

Research of COD Treatment in Reeling Wastewater by Means of Fenton Reagent

LIN Jian-guo (Liuzhou Vocational & Technical College, Liuzhou, Guangxi 545006)

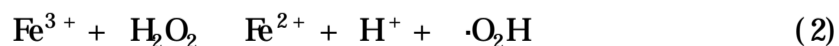
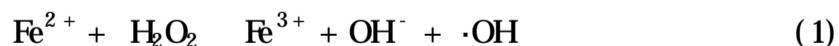
Abstract The influential extent of various factors in the treatment of the wastewater from a filature by Fenton's reagent was studied. At the same time, the mechanism of the affecting factors was analyzed. The optimal operational conditions were as following: H_2O_2/COD of 1.8, $[Fe^{2+}]$ of 40 mmol/L, pH value of 3, reaction temperature of 50 °C, reaction time of 90 minutes, and the final COD removal rate reached about 67%.

Key words Reeling wastewater; Fenton's reagent; Wastewater treatment

广西桑蚕产业“十一五”规划目标为: 到 2010 年, 全区桑园面积达 10.67 万 hm^2 , 鲜茧产量 16 万 t, 70% 以上原料茧在区内缫丝企业加工^[1]。随着缫丝加工业规模的不断扩大, 缫丝厂生产废水对环境的污染日益突出。缫丝废水成分复杂, 含有对环境有害的高浓度污染物质^[2]。如何使缫丝废水达标排放又使废水处理设施运行成本低廉, 是环保部门和缫丝厂十分关心的问题。王家德等对缫丝行业废水排放特点及其防治对策进行了研究^[2]。刘大义等开展了采用生化法处理缫丝废水的研究^[3-4]。段亚峰等则探讨了缫丝废水循环及回用等问题^[5-8]。但是, 目前尚未有人提出用高级氧化技术处理缫丝废水。笔者用 Fenton 试剂处理缫丝废水, 以期找到最佳的操作条件。

1 材料与方 法

1.1 试验原理 Fenton 试剂是双氧水 (H_2O_2) 和亚铁盐 (Fe^{2+}) 的混合物。该法通过双氧水在硫酸亚铁存在的条件下与有机物质反应达到去除 COD 和毒性的目的。反应机理复杂, 随着反应条件和催化剂种类的变化而改变。1894 年法国化学家 H.J.H Fenton 发现 Fenton 试剂, 经过不断完善, 认为 Fenton 试剂经过催化分解产生羟基自由基 ($\cdot OH$)^[9], 进攻有机物分子, 起到降解有机物的作用。羟基自由基是一种重要的活性氧, 具有极强的电子能力即氧化能力, 氧化电位 2.8 V, 是自然界中仅次于氟的氧化剂。近期的研究表明, Fenton 试剂中起氧化作用的物质是双氧水催化分解生成的羟基自由基^[10-12], 引发和传播自由基链反应, 加快有机物和还原性物质的氧化。其一般历程为:



1.2 试剂及仪器 试剂: 浓度 30% H_2O_2 (w/w, AR), 浓度 99.0% $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ (AR), 浓度 98% H_2SO_4 (AR), 浓度 96.0%

NaOH (AR)。仪器: 恒温反应器, HACH DR2500 分光光度计, HACH DRB200 数字消解器, pH 酸度计, 恒温磁力搅拌器。

1.3 试验用废水 取自柳州市郊某缫丝厂。废水水质指标: COD 1 500 ~ 2 800 mg/L, BOD_5 380 ~ 731 mg/L, pH 值 8.15 ~ 9.05。

1.4 试验方法 在恒温反应器中进行试验。步骤如下: 调整反应器温度至指定温度, 将调好 pH 值的一定量缫丝废水放入反应器中; 当试样温度恒定后加入 Fenton 试剂反应; 过滤反应液, 测定反应后试样的 COD 值。

2 结果与分析

2.1 双氧水用量 从图 1 可以看出, 随着双氧水用量的增加, COD 去除率先增加后减小, 在 H_2O_2/COD 比值 1.8 附近达到最大值; 当 H_2O_2/COD 比值达到 2.5 时, COD 反而增加, 去除率为负值。这是由于在双氧水浓度较低时, 随着用量的增加, 产生的 $\cdot OH$ 量也增加, 这样就有更多的有效成分氧化有机物; 当双氧水浓度过大时, 此时既消耗了双氧水, 又抑制了 $\cdot OH$ 的产生, 催化剂量减少, 氧化效果降低。过氧化氢的分解机理如下:

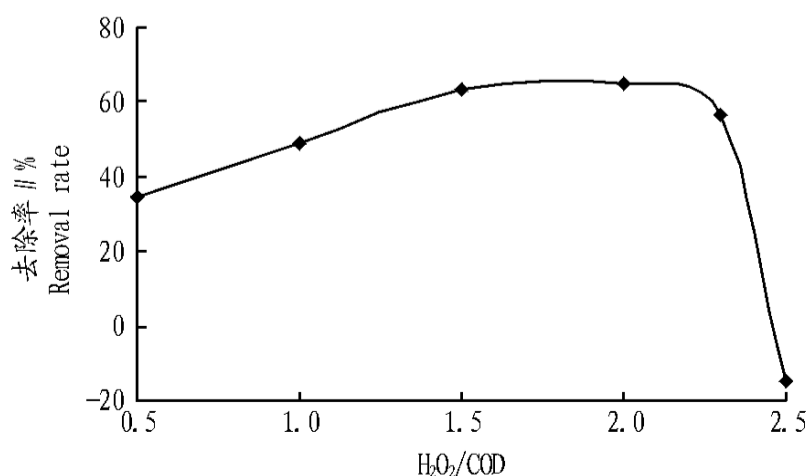
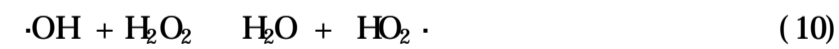
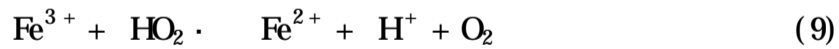
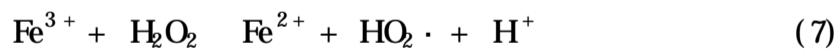


图 1 双氧水用量对 COD 去除率的影响

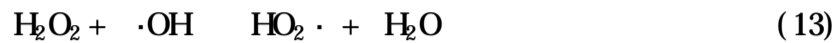
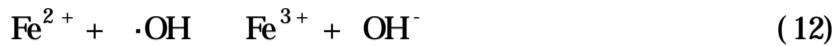
Fig. 1 Effects of H_2O_2 dosage on COD removal rate

基金项目 2006 年广西教育科学“十一五”规划 C 类课题(2006C95)。

作者简介 林建国(1972-), 男, 广西柳州人, 工程师, 从事水污染控制工程方面的研究。

收稿日期 2008-07-23

2.2 Fe²⁺ 浓度 从图2可以看出,随着Fe²⁺浓度的增加,COD去除率增加,Fe²⁺浓度达到40 mmol/L时COD去除率保持稳定,而当高于这个值时去除率开始下降。这是因为H₂O₂在Fe²⁺的作用下生成具有强氧化性的羟基自由基。适量投加Fe²⁺可提高H₂O₂的转换效率。Fe²⁺浓度过低时,反应速率极慢,羟基自由基的产量和产生速度很小,降解过程受到抑制;Fe²⁺浓度过高时,它还原H₂O₂且自身氧化为Fe³⁺,存在副反应:



此时,在消耗药品的同时会增加出水的色度^[13]。

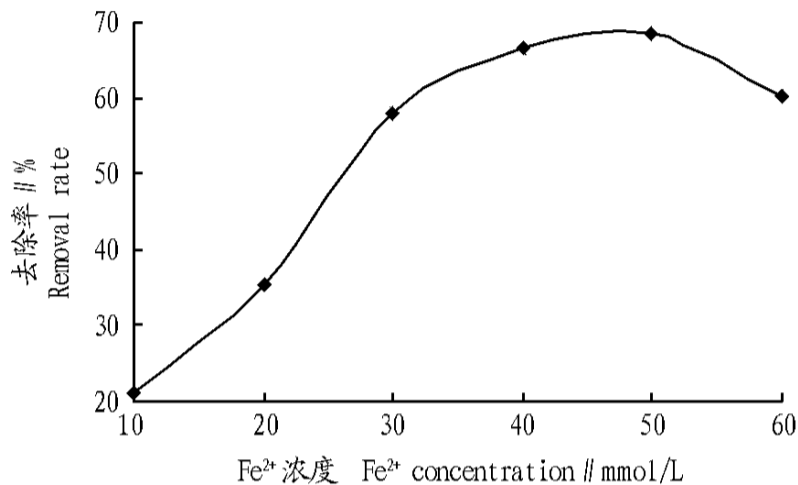


图2 亚铁离子浓度对COD去除率的影响

Fig.2 Effects of Fe²⁺ concentration on COD removal rate

2.3 温度 对于一般的化学反应,随着反应温度的升高,平均分子动能增加,反应速率加快;对于一个复杂的反应体系,温度升高不仅加速主反应的进行,而且加速副反应的进行。从图3可以看出,随着温度的升高,COD的去除率提高。当温度增大到50 后,废水的COD去除率随温度的升高不再增大,反而减小。这是因为温度过高导致H₂O₂分解为O₂和H₂O,而不是生成羟基自由基,影响了总的氧化效果。另外,当温度超过50 以后,废水处理系统供热的难度增大,并且降低了经济性。因此,反应温度为50 时,既能保证较好的COD去除率,又有较好的经济性。

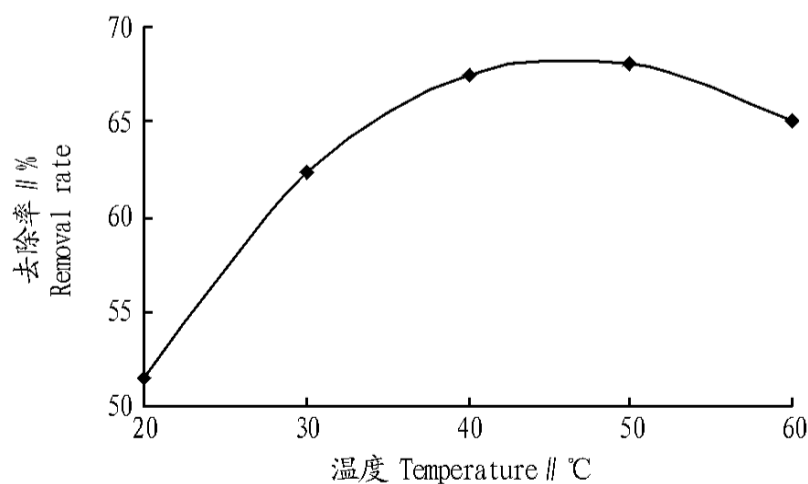
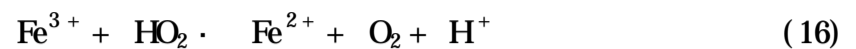
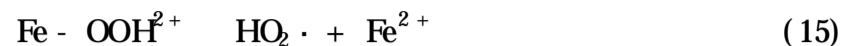
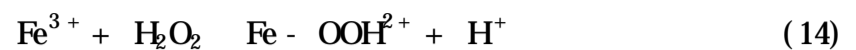


图3 温度对COD去除率的影响

Fig.3 Effects of temperature on COD removal rate

2.4 pH值 从图4可以看出,pH值对反应的影响很大,pH过低或过高都不利于羟基自由基的产生。当pH值过小时,溶液中H⁺浓度过高,抑制三价铁还原为二价铁,使催化受阻,降低Ferton试剂的氧化能力;同时,较低pH值的Ferton体系中易生成Fe(H₂O)₆²⁺,导致产生较少的羟基自由基。在中性和碱性环境中,易产生Fe²⁺复合物^[13],且碱性越强越

易产生Fe(OH)₃沉淀。这些因素均极大地抑制Fe²⁺催化H₂O₂产生羟基自由基的能力。当pH值过高时,不利于下列反应的进行。



这样Fe³⁺很难被还原成Fe²⁺,而使反应(1)中的Fe²⁺供给不足,同样限制了·OH的产生。试验发现,pH值为3时,可达到最佳的COD去除效果。

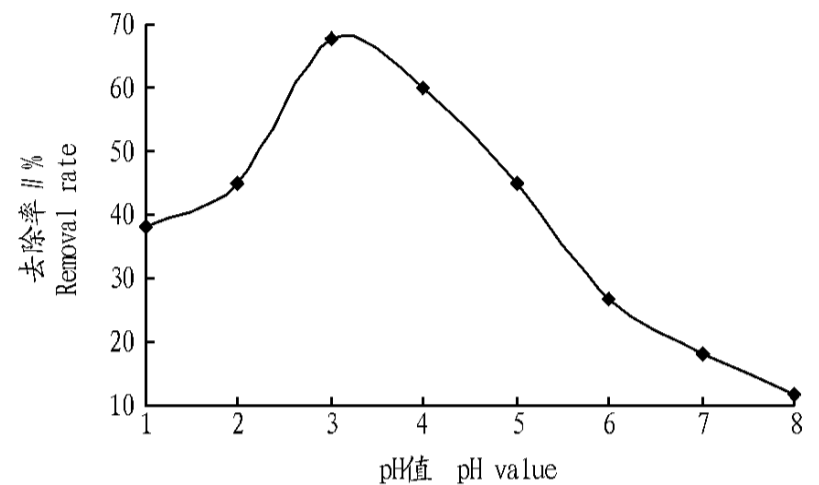


图4 pH值对COD去除率的影响

Fig.4 Effects of pH value on COD removal rate

2.5 反应时间 由图5可知,在前90 min反应时间内,COD去除率随时间的增加而逐渐增加,当反应时间增加到120 min时,COD去除率从66%提高到67%,增加得非常缓慢,甚至到最后COD去除率有轻微下降。这种现象可归结为反应动力学上反应速度的降低或产生难以被羟基自由基氧化的中间体^[14]。要使COD得到进一步的去除,还需要改变反应条件或开发出新的催化剂。

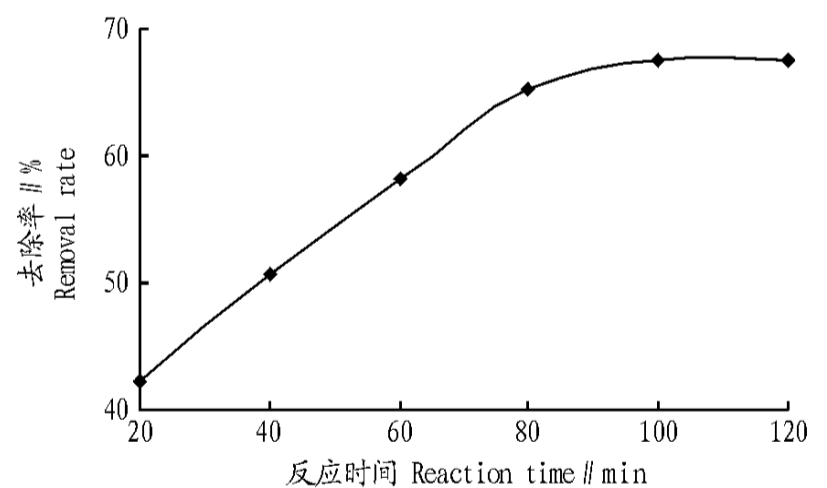


图5 反应时间对COD去除率的影响

Fig.5 Effects of reaction time on COD removal rate

3 结论

通过试验,确定了Ferton试剂处理缂丝废水的最佳操作条件:H₂O₂/COD比值1.8,Fe²⁺浓度40 mmol/L,反应温度50 ,pH值3,反应时间90 min,最终COD去除率达67%左右。氧化后,COD浓度大大降低,为进一步寻找途径使废水达标排放奠定了基础。

参考文献

- [1] 左明. 广西蚕桑产业发展情况简介[EB/OL]. (2005-11-08) [2008-07-01]. <http://www.zjagi.gov.cn/hnh/jjzw/silkwv/nrfoView/2006012542513.htm>.
- [2] 王家德,朱征豪. 缂丝行业废水排放特点及其防治对策[J]. 环境污染与防治,2008,24(4):216-218.

11.2%, 而认为“小班课学习效果更好”的同学有55.9%和58.1%, 剩余选择“都一样”的同学分别为31.1%和30.7%, 也就是说, 大班上课对44.1%和41.8%两校同学的学习效果没什么太多不好的影响。大学课堂里多媒体教学与传统的板书教学相比, 更喜欢前者的同学有24.3%和22.9%, 更喜欢后者的同学有21.5%和16.2%, 认为二者结合更好的同学为54.2%和60.9%, 这给目前习惯PPT上课的老师提供了一点参考, 需要板书的知识点仍要动动粉笔, 如何将PPT与板书有机结合也还是老师在授课过程中需要注意与思考的问题。43.5%和42.5%的两校同学认为上课时老师与学生之间的眼神、微笑等非语言沟通很重要, 49.7%和53.1%的同学认为比较重要, 仅有6.8%和4.5%的同学认为不重要, 这一结果充分说明只对着讲义或电脑讲课的老师是多么不受欢迎了。对于“老师的表扬或批评对你有影响吗?”这一问题, 选择“表扬时, 还是有些成就感”的两校同学为57.1%和46.9%, 选择“批评时, 有负面影响”的为9.6%和10.1%, 而选择“批评时, 有正面影响也有负面影响”的为29.9%和40.1%, 选择“一点影响也没有, 无所谓”的同学各占11.3%和12.3%。所以, 我们建议老师还是多运用鼓励、表扬等正面激励的方法手段, 慎用批评, 对学生的学习积极性有促进作用。

3 有效措施与对策

通过调查发现存在的主要问题有: 学习的重要性程度在同学们心目中下降; 课堂上有参与和表现的愿望, 但又不能积极开动脑筋; 课堂以外同学们花在学习上的时间较少, 学生的自律性与学习主动性还有待加强。需要建立有效的、操作性强的学习引导方法及督促措施, 调动学生学习的积极性, 培养他们自觉、自主学习能力和科学的思维习惯和科学素养, 更好地平衡学习与其他方面的关系。

(1) 教师注意学习和采用较为先进的教学理念进行学习引导。如甄选合适的知识点, 采用任务式教学方法, 引导学生认识问题、分析问题、解决问题。

(2) 强化现代教学手段的应用。目前大多课堂使用的多媒体仍停留在PPT的水平上, 对学生的吸引力以及对教学质量的提升帮助还很有限, “有声有色”而又不喧宾夺主的多媒体软件十分缺乏, 这一问题仅靠专业课教师的力量, 无论是精力还是技术上都存在障碍, 如果学校能统筹安排人员开展相关工作会更为有效, 也可以吸收学有余力的同学加入, 不自己动手进行相关制作, 而且可以从学生的角度提供一些设计思路方面的参考意见; 另外, 虽然精品课程的评选, 大大促进

了专业学科网站建设, 但专业资源库和具有较强交互功能的教学网站仍很缺乏, 这使得教师与学生之间的交流、学生与学生之间的问题探讨都受到限制, 仍然局限于传统教学模式的框架内, 因而, 进一步建设和提升教学网站质量也是需要开展的工作之一。

(3) 调整学生评价方式, 促进学生主动学习。目前大学生成绩的评价仍然偏重于期末考试成绩, 虽然平时表现也占一定比例, 但分量偏低且不能得到真实反映, 这就造成了部分学生平时不学, 期末突击, 上课应付, 作业抄袭。如果能通过一定方法公平、真实地体现学生平时学习状况, 加大平时成绩在总评中的分量, 对学生将会是一个有效的促动。那么如何建立“一定方法”呢? 仍以交互式教学网站为例, 通过学生帐户的使用次数、发言情况(包括提出问题、回答问题的次数及质量等)、资料阅读记录、作业提交情况等对学生平时自主学习进行打分, 再结合上课表现等情况给出平时成绩, 最后结合考试成绩等给出最终总评, 这样可以比较真实、全面的评价与衡量一个学生的学习状况, 并且, 学生在整个课程进行中就可以感受到自己的每分努力带来的成长、可以很清楚地了解和评价自己的学习现状与成绩, 会对学习起到促进作用。

(4) 加强认知与实践性教学。不少学生在谈到学习动力不足时, 都会说到不知学的知识有何用处, 或干脆说觉得学的知识没有用, 其中更夹杂着对以后找工作的信心不足及对前途的迷茫感。因而, 学校与教师需要利用社会资源, 开发认知、实习、实践基地, 积极组织学生学习, 开展形式多样的实践活动, 加强对社会的认识和联系, 尤其了解所学知识在生产实践中的应用情况以及创造价值的情况。通过认知与实践, 除了学习到新的知识, 更会令学生感受到知识的力量与价值, 从而激发学习动力。

(5) 通过科研工作促进教学效果的提升。科研是高校教师的工作内容之一, 教师应处理好教学与科研之间时间与精力的冲突, 可以将有一定专业知识基础的高年级学生吸收到科研工作中来, 这可以开拓学生的科学思维与学科眼界, 提高学生的综合素质, 如文献查阅能力、观察能力、动手能力、分析能力、创新能力等, 并培养学生一丝不苟、脚踏实地的精神。此外, 大多高校都设立了学生创新基金, 但覆盖面仍然偏窄, 扩大创新基金申请人数, 形成探索求知氛围, 也有助于促进大学生提高学习兴趣, 提高学习的自觉性。

参考文献

(上接第14719页)

- [3] 刘大义. SBR法处理缫丝生产废水[J]. 环境工程, 2004, 22(4): 30-33.
- [4] 李乃炜, 王礼同, 石慧. 气-SBR法在缫丝废水处理中的应用[J]. 环境工程, 2006, 24(2): 23-24.
- [5] 段亚峰, 杨晓瑜. 缫丝厂废水处理与丝胶蛋白质的回收利用[J]. 丝绸, 2000(1): 16-17.
- [6] 梁列峰. 缫丝厂循环用水的探讨[J]. 丝绸, 2001(10): 18-20.
- [7] 俞文彦. 缫丝废水深度处理循环回用技术应用[J]. 丝绸, 2005(4): 26-27.
- [8] 刘玉琼, 曾毓初, 钟国明, 等. 缫丝废水综合利用与无害化处理技术的研究[J]. 工业水处理, 2007(7): 23-26.
- [9] 孙德智. 环境工程中的高级氧化技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002: 330-336.
- [10] PARK T J, LEE K H, JUNG E J, et al. Removal of refractory organics and color in pignert wastewater with Ferton oxidation[J]. Water Science & Tech, 1999, 39(10/11): 189-192.
- [11] HUANG C P, DONG C, TANG Z. Advanced chemical oxidation: its present role and potential future in hazardous waste treatment [J]. Waste Management, 1993, 13: 361-377.
- [12] CHAMORRO E. Use of ferton reagent to improve organic chemical biodegradability[J]. Water Research, 1998, 35(4): 1047-1051.
- [13] 陈传好, 谢波, 任源, 等. Ferton试剂处理废水中各影响因素的作用机制[J]. 环境科学, 2000, 21(3): 93-96.
- [14] 杨春光, 赵景利, 殷学智, 等. Ferton试剂法处理甘氨酸废水中COD的研究[J]. 环境污染治理技术与设备, 2006, 7(3): 105-107.